

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛОПРОПИЛМАЛОНОИЛПЕРОКСИДА

А.Е. Тулупов¹, Д.М. Носков², А.О. Артемова¹, Е.В. Подрезова¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, aet15@tpu.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) занимают важное место среди реагентов органического синтеза. Они являются окислителями в процессах образования углерод-углеродных связей. Наиболее широко применяются ароматические реагенты, содержащие поливалентный иод. Актуальным является получение и исследование препаративных возможностей эффективных и в то же время легко регенерируемых окислительных реагентов на основе СПИ [1].

Наша научная группа тесно взаимодействует с научной группой института органической химии (ИОХ) лабораторией исследования гомолитических реакций, которой был разработан способ получения органических пероксидов из малонового эфира по схеме, представленной ниже [2].

Из схемы видно, что пероксид можно получать двумя способами: путем щелочного гидролиза малонового эфира и алкилированием дибромэтаном. Во втором случае – алкилирование – выходы значительно выше в сравнении с щелочным гидролизом (69% и 53% соответственно).

Известно, что пероксид обладает сильными окислительными свойствами [3]. СПИ получают с использованием различных окислителей (Оксон (Охоне®) [4], серная кислота), но среди них не встречаются перекиси. Поэтому в своей работе, мы решили использовать циклопропилмалоноилпероксид в качестве окислителя.

Помимо окислителя в синтезе соединений поливалентного иода, важное значение имеет выбор соответствующего иодарила. Так, в ка-

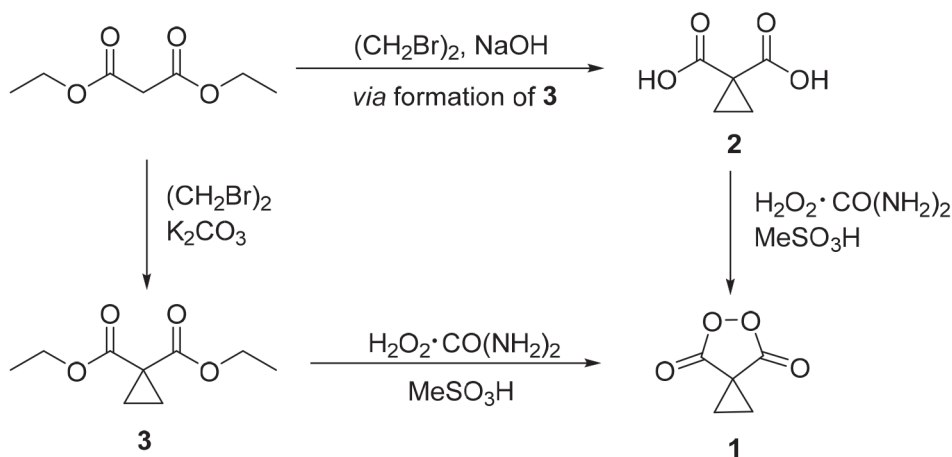


Схема 1. Общая схема синтеза циклопропилмалоноилпероксида

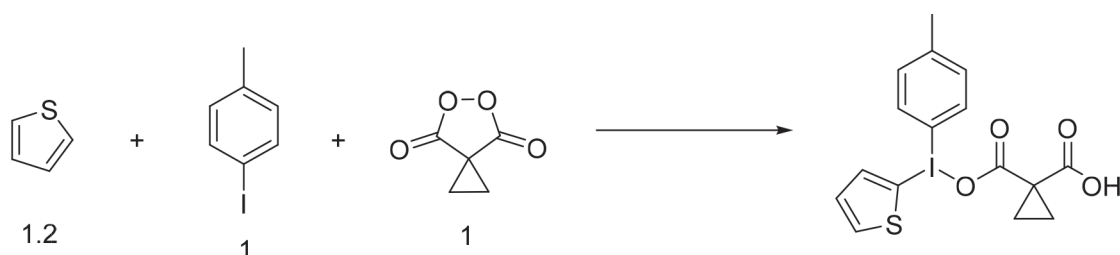


Схема 2. Синтез иодониевой соли

честве иодарила нами был выбран 4-иодтолуол. Ниже представлена схема синтеза (схема 2).

В ходе работы мы варьировали следующие параметрами: временем, температурой, растворителями и соотношением реагентов. Оптимальными для получения данной соли являются:

Время синтеза – 24 часа;

Температура – комнатная;

Растворитель – трифторэтанол;

Соотношение реагентов, экв. – 1,2 : 1 : 1.

Таким образом, мы разработали способ получения иодониевых солей с использованием циклопропилмалоноилпероксида.

Список литературы

1. Юсубов М.С., Жданкин В.В. // *Current Organic Synthesis.*, 2012. – Т.9. – №2. – С.247–272.
2. Новиков Р.А., Тарасова А.В., Супонитский К.Ю., Томилов Ю.В. // *Mendeleev Commun.*, 2014. – 24. – С.344–348.
3. В.Л. Антоновский, С.Л. Хурсан. *Физическая химия органических пероксидов.* – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 391 с.
4. Юсубов М.С., Загуляева А.А., Жданкин В.В. // *Chemistry-A European Journal*, 2009. – Т.15. – №42. – С.11091–11094.

ОЧИТКА ХЛОРОФОРМА ОТ БЛИЗКОКИПАЩИХ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

В.Г. Фертикова

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, fertikova1998@yandex.ru

Хлороформ является важным органическим соединением, которое используется в фармацевтической и медицинской промышленности. Именно поэтому к чистоте данного компонента предъявляют жесткие требования. Получают хлороформ хлорированием метана. В результате реакций образуется смесь, в которой кроме хлороформа (ХЛФ) содержится четыреххлористый углерод, 1,1-дихлорэтан (1,1-ДХЭ) и цис-1,2-дихлорэтилен (цис-ДХЭ). В процессе разделения смеси возникают трудности с отделением хлороформа от близкокипящих примесей.

В промышленности данную проблему решают с использованием олеумной очистки. Такой метод оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Возникает вопрос замены данного метода более экологичным. Таким способом разделения может стать экстрактивная ректификация (ЭР) [1–2]. В настоящей работе

рассматривается ЭР тройной смеси ХЛФ – 1,1-ДХЭ – цис-ДХЭ с диэтиленгликолем (ДЭГ). В качестве исходного выбран промышленный состав смеси, содержащий 98,32 % масс. ХЛФ и 1,23 % масс. 1,1-ДХЭ.

С использованием вычислительного эксперимента (расчет в программе AspenPlus® с применением модели Wilson) исследовано изменение относительной летучести (α_{ij}) трех пар компонентов в присутствии ДЭГ. Результаты расчета α_{ij} приведены в таблице 1.

Анализ данных таблицы 2 показал, что при увеличении концентрации растворителя возрастает летучесть 1,1-ДХЭ относительно ХЛФ и цис-ДХЭ, а также цис-ДХЭ относительно ХЛФ. Следовательно, в дистилляте колонны экстрактивной ректификации можно получить смесь компонентов 1,1-ДХЭ и цис-ДХЭ. В колонне регенерации экстрактивного агента разделению

Таблица 1. Изменение относительной летучести компонентов в системе ХЛФ – 1,1-ДХЭ – цис-ДХЭ в присутствии ДЭГ

Конц. ДЭГ, % масс.	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
$\alpha_{1,1-ДХЭ-ХЛФ}$	0,89	1,20	1,35	1,57	1,79
$\alpha_{1,1-ДХЭ-цис-ДХЭ}$	1,09	1,31	1,39	1,52	1,41
$\alpha_{цис-ДХЭ-ХЛФ}$	0,82	0,91	0,97	1,03	1,27